

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-35033

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成4年(1992)2月5日

H 01 L 21/314  
27/04A 6940-4M  
C 7514-4M

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑭発明の名称 薄膜強誘電体の製造方法

⑮特 願 平2-143113

⑯出 願 平2(1990)5月31日

⑰発明者 足立 秀明 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑰発明者 林 重徳 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑰発明者 瀬恒 謙太郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑰出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ⑰代理人 弁理士 栗野 重孝 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

薄膜強誘電体の製造方法

## 2、特許請求の範囲

(1) ABO<sub>3</sub>で表わされる強誘電体化合物の薄膜作製において、電子共鳴マイクロ波プラズマにより生成された酸素の活性種を基体に照射しつつ蒸着を行う薄膜強誘電体の製造方法。

ここで、Aは鉛(Pb)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、ランタン(La)のうち少なくとも1種以上、Bはチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)のうち少なくとも1種以上で構成される。

(2) ABO<sub>3</sub>で表わされる強誘電体化合物の薄膜作製において、オゾンガスを導入した雰囲気のもとで蒸着を行う薄膜強誘電体の製造方法。

ここで、AはPb, Ba, Sr, Ca, Laのうち少なくとも1種以上、BはTi, Zr, Nb, Mg, Znのうち少なくとも1種以上で構成

される。

(3) ABO<sub>3</sub>で表わされる強誘電体化合物の薄膜作製において、原子状酸素を導入した雰囲気のもとで蒸着を行う薄膜強誘電体の製造方法。

ここで、AはPb, Ba, Sr, Ca, Laのうち少なくとも1種あるいは2種以上、BはTi, Zr, Nb, Mg, Znのうち少なくとも1種あるいは2種以上で構成される。

(4) ABO<sub>3</sub>で表わされる強誘電体化合物の薄膜作製において、一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)ガスを導入した雰囲気のもとで蒸着を行う薄膜強誘電体の製造方法。

ここで、AはPb, Ba, Sr, Ca, Laのうち少なくとも1種以上、BはTi, Zr, Nb, Mg, Znのうち少なくとも1種以上で構成される。

(5) N<sub>2</sub>Oガスを導入して蒸着する際に、紫外光を基体または基体付近に照射す請求項4記載の薄膜強誘電体の製造方法。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、薄膜強誘電体の製造方法に関する。

## 従来の技術

$\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PLZT}[(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x-y}\text{O}_3]$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 等に代表される多元系酸化物強誘電体は、優れた圧電性、焦電性、電気光学特性等を示し、これを利用した種々の機能デバイスが検討されている。特に、半導体ICメモリの分野においては、その高い誘電率を利用してDRAMのキャパシタ、絶縁膜に用いる、または、その分極反転を利用して不揮発性RAMを構築する、などの新しいメモリー領域を切り開こうとする試みがでてきている。

これらの材料の特性の向上または集積化のためには、その薄膜化が非常に重要であり、特に、シリコン基板上に作製する技術の開発が重要である。さらに、高性能化、高機能化を考えた場合、単結晶薄膜またはc軸配向膜であることが望ましい。これらに関する研究は、スパッタ蒸着を中心に行われてきた。しかし、多元複合酸化物であることから、組成、結晶構造等

-3-

晶性の高い薄膜を得、さらにシリコン基板上に形成された素子上に低温で膜形成できる薄膜強誘電体の製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

この目的を達成するために本発明の薄膜強誘電体の製造方法では、電子共鳴マイクロ波プラズマにより生成された酸素の活性種を基体に照射しつつ薄膜強誘電体を蒸着荷より形成するものである。

また、第2の製造方法は、オゾンガスを導入した雰囲気のもとで薄膜強誘電体の蒸着を行うものである。

さらに第3の製造方法は、原子状酸素を導入した雰囲気のもとで薄膜強誘電体の蒸着を行うものである。

さらに第4の製造方法は、 $\text{N}_2\text{O}$ ガスを導入した雰囲気のもとで薄膜強誘電体の蒸着を行うというものである。

## 作用

従来の方法におけるこの種の薄膜強誘電体の作製温度が600℃程度に達するのに対し、本発明

を制御して所望の特性を有する薄膜強誘電体を得ることは、一般には容易ではなかった。

## 発明が解決しようとする課題

しかしながら上記従来の製造方法において、薄膜強誘電体の作製を複雑にしている原因の一つに成膜時の温度が比較的高いということが挙げられる。すなわちこの種の材料は、作製される薄膜強誘電体の結晶構造が基板温度に依存し、結晶化温度より低い場合には非晶質膜が、高い場合には結晶質の薄膜が形成される。この種の薄膜強誘電体の場合、結晶化温度はだいたい550～600℃程度である。したがって成膜は600℃程度以上の温度で行うため、蒸気圧の高い元素の制御が難しく、またシリコン基板上に形成された素子上に成膜する場合には素子を損なうという課題を有していた。加えてこのような比較的高い基板温度では、基体と薄膜強誘電体の相互拡散や柱状成長によるピンホールが生じるなどの課題を有していた。

本発明は上記従来の課題を解決するもので、組成制御性良く膜形成を行い、ピンホールの無い結

-4-

の製造方法を用いると作製温度が50～100℃程度低下できる。この場合なぜ作製温度の低下ができたのかは定かではないが、蒸着時の導入雰囲気中にこの種の薄膜強誘電体の結晶構造を構成し易くする酸素の活性種が存在するためであると考えられる。また本発明の製造方法により良好に結晶構造の構築が行われるため、できた薄膜強誘電体の誘電的性質もバルク材料と同等の特性を示す。

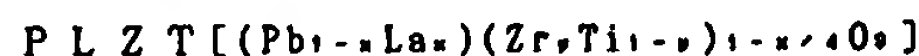
## 実施例

以下本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

## (実施例1)

第1図は本発明の一実施例における薄膜強誘電体の製造方法に用いる蒸着装置内部の概略構成図である。図において1は蒸発源、2は基体、3は基体加熱用ヒーター、4はマイクロ波源、5は磁場発生源、6はガス導入管、7は真空槽である。

この装置を用いて4元系複合酸化物強誘電体

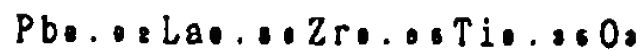


の薄膜作製を行った。蒸発源1として、 $\text{Pb}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Zr}$

-5-

-6-

およびTiの合金を用い、電子ビーム加熱により蒸発させた。基体2は白金板とし、膜組成を



に調整した。ガス導入管6より酸素ガスを入れ、マイクロ波電源4で2.45GHzのマイクロ波を発生させ、磁場発生源5により875ガウス程度の磁場をかけると電子のサイクロトロン共鳴が生じ、この放電により生じた酸素の活性種を白金基体2に照射しつつヒーター3により500℃程度に加熱された基体2上に、薄膜作製を行った。この結果、良好な結晶構造の薄膜強誘電体が形成された。この薄膜強誘電体の誘電特性を、金薄膜を上部電極として測定した。第2図は種々の雰囲気のもとで作製したPLZT薄膜の室温での誘電率と膜形成時基板温度との相関図である。通常、酸素ガスを導入して膜形成した場合には曲線20の結果となるが、本実施例の電子共鳴マイクロ波プラズマにより生成された酸素の活性種を照射した場合には曲線21となり、同じ特性の膜が100℃低温で作製され、かつ誘電率の飽和値もバルク

-7-

れ、白金基体2の近傍に噴出させた。オゾンガスは、酸素を原料とするオゾン発生器により発生させたものであり、導入した酸素ガスの約10%が有効にオゾンとなっている。加熱した基体2上に薄膜作製を行ったところ、良好な結晶構造の薄膜強誘電体が形成された。この方法で作製した薄膜強誘電体の誘電率の基板温度依存性を第2図の曲線22に示す。通常、酸素ガスを用いた曲線20と比べて同じ特性の膜が100℃程度低温で形成され、かつ誘電率の飽和値もバルク材料と同じ値の4000に達することが確認された。

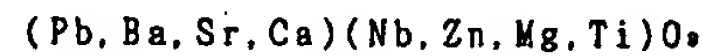
#### (実施例3)

本実施例では、第3図と同様の装置を用いて、ガス導入管35より5cm<sup>3</sup>/分程度の原子状酸素(O)を入れ、白金基体2の近傍に噴出させた。原子状酸素はガス導入管で酸素を流す途中でマイクロ波放電を行い発生させた。加熱した白金基体2上に薄膜作製を行ったところ、良好な結晶構造の薄膜強誘電体が形成された。この方法で作製した薄膜強誘電体の誘電率の基板温度依存性を第2

-9-

材料と同じ値の4000に達することが確認された。すなわち実施例1の方法により、低温で良質の薄膜強誘電体が形成されることが判る。

なおこの方法は、電子共鳴マイクロ波プラズマ放電を用いたスパッタ蒸着にも有効であり、同様に作製温度の低温化が見いだされた。またこの方法は



などの他の複合酸化物に対しても有効であることを確認した。

#### (実施例2)

第3図は実施例2で用いた蒸着装置内部の概略構成図である。同図において、2は白金基体、3はヒーター、7は真空槽、31はPb蒸発源、32はLa蒸発源、33はZr蒸発源、34はTi蒸発源、35はガス導入管を示す。各蒸発源31～34の蒸発量を調整し、白金基体2上に組成



の薄膜強誘電体を作製した。その際、導入管35より10cm<sup>3</sup>/分程度のオゾンガス(O<sub>3</sub>)を入

-8-

図の曲線23に示す。通常、酸素ガスを用いた曲線20と比べて同じ特性の膜が100℃程度低温で形成され、かつ誘電率の飽和値もバルク材料と同じ値程度に達することが確認された。

#### (実施例4)

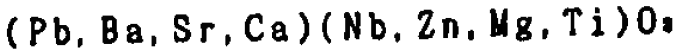
第4図は実施例4で用いた蒸着装置内部の概略構成図である。同図において、1はPb, La, ZrおよびTiの合金蒸発源、2は白金基体、3はヒーター、7は真空槽、35はガス導入管、41は紫外線光源である。電子ビーム加熱で蒸発源1の蒸発を行い、白金基体2上に組成



の薄膜を作製した。その際、導入管35より10cm<sup>3</sup>/分程度のN<sub>2</sub>Oガスを入れ、白金基体2の近傍に噴出させた。さらに波長300nm程度の紫外線光を照射しつつ加熱した白金基体2上に薄膜作製を行ったところ、良好な結晶構造の薄膜強誘電体が形成された。この方法で作製した薄膜強誘電体の誘電率の基板温度依存性を第2図の曲線24、25に示す。曲線24はN<sub>2</sub>Oガスのみを導

-10-

入した場合、曲線 25 は N<sub>2</sub>O 導入に加えて紫外線光を照射した場合である。通常の酸素ガスを用いた曲線 20 と比べて N<sub>2</sub>O ガスでは約 30℃ の形成温度低下が認められるが (曲線 24)、さらに紫外線光を用いると 100℃ 程度低温で形成され (曲線 25)、誘電率の飽和値もバルク材料と同じ値の 4000 に達することが確認された。このことは紫外線光の照射で N<sub>2</sub>O ガスがより効果的に有効な酸素の活性種を放出するためと思われる。またこの方法は



などの他の強誘電体複合酸化物に対しても有効であった。

発明の効果

以上のように本発明は、酸素の活性種を基体に照射しつつ膜形成することにより従来より低温で作製でき、また制御性の良いプロセスで欠陥の少ない良質な膜をシリコン基板上などに形成できる優れた薄膜強誘電体の製造方法を実現できるものである。

4、図面の簡単な説明

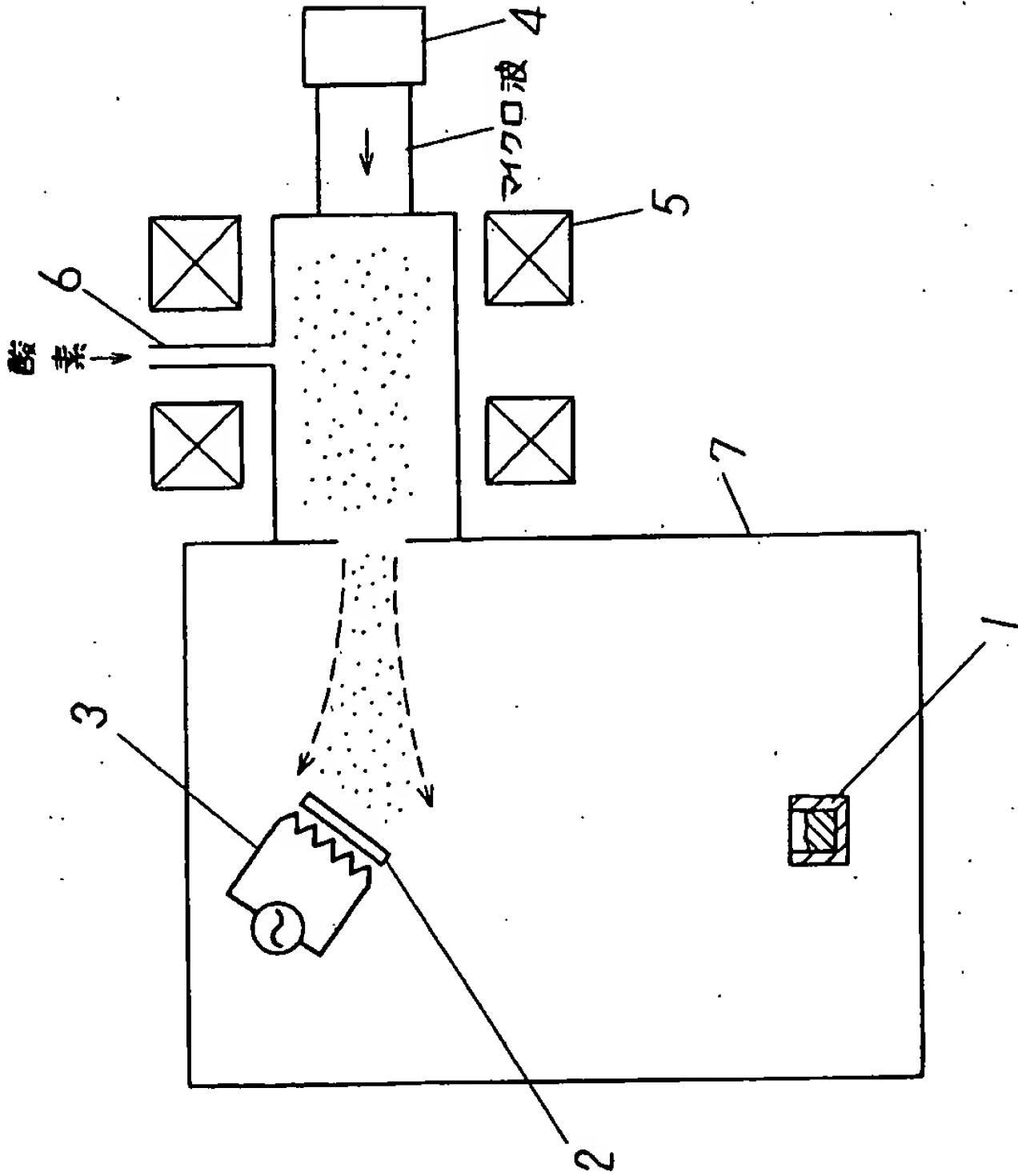
第 1 図は本発明の実施例 1 の薄膜強誘電体の製造方法に用いる製造装置の概略構成図。第 2 図は種々の雰囲気のもとで作製した PLZT 薄膜の室温での有電率と膜形成時基板温度との相関図。第 3 図は本発明の実施例 2 および実施例 3 で用いた製造装置内部の概略構成図。第 4 図は本発明の実施例 4 で用いた製造装置内部の概略構成図である。

- 1・・・蒸発源    2・・・基体    3・・・基体加熱用ヒーター、  
4・・・マイクロ波源    5・・・磁場発生源  
6・・・ガス導入管。

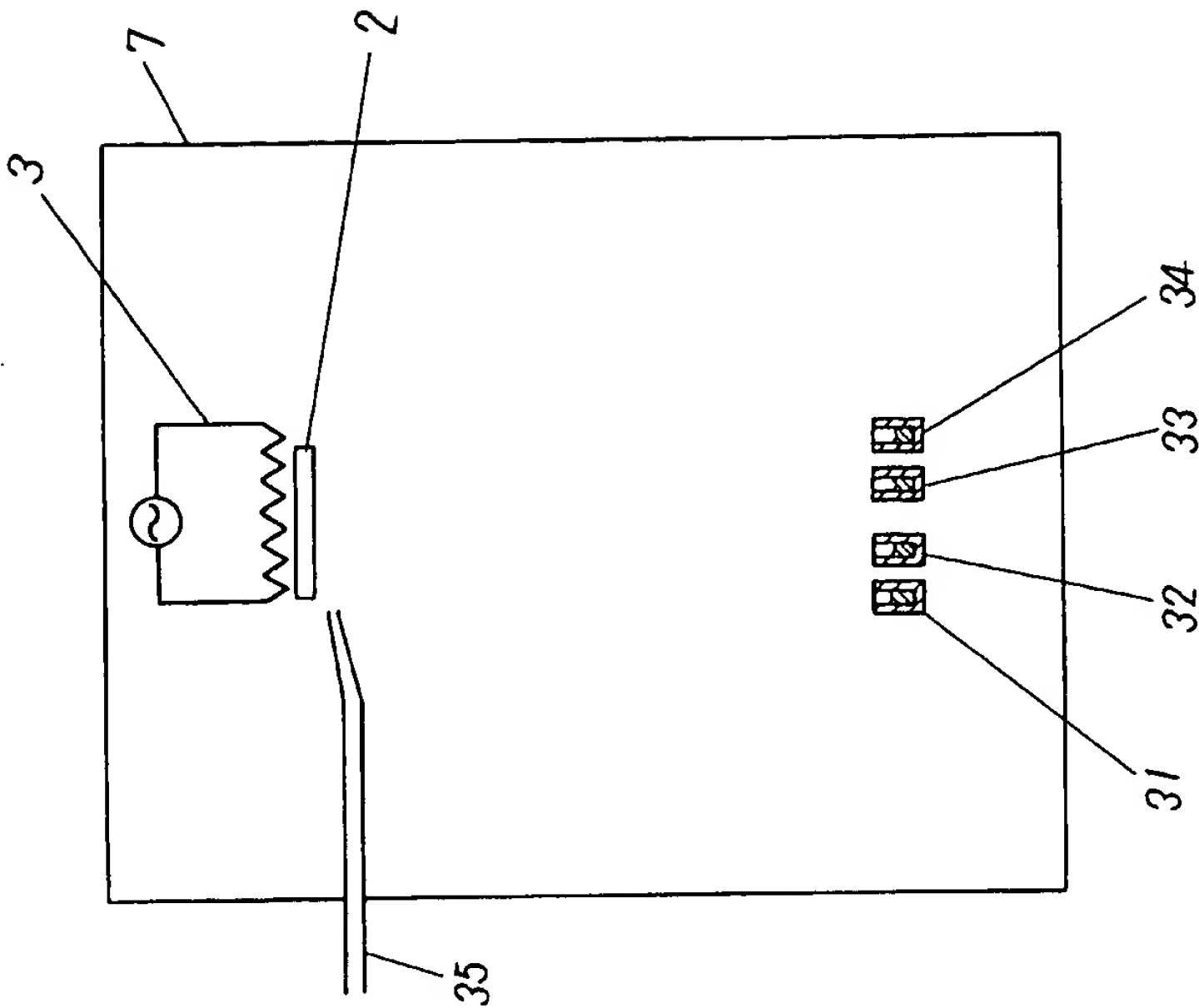
代理人の氏名    弁理士    栗野重孝    ほか 1 名

- 1 蒸発源  
2 基体  
3 基体加熱用ヒーター  
4 マイクロ波源  
5 磁場発生源  
6 ガス導入管  
7 真空槽

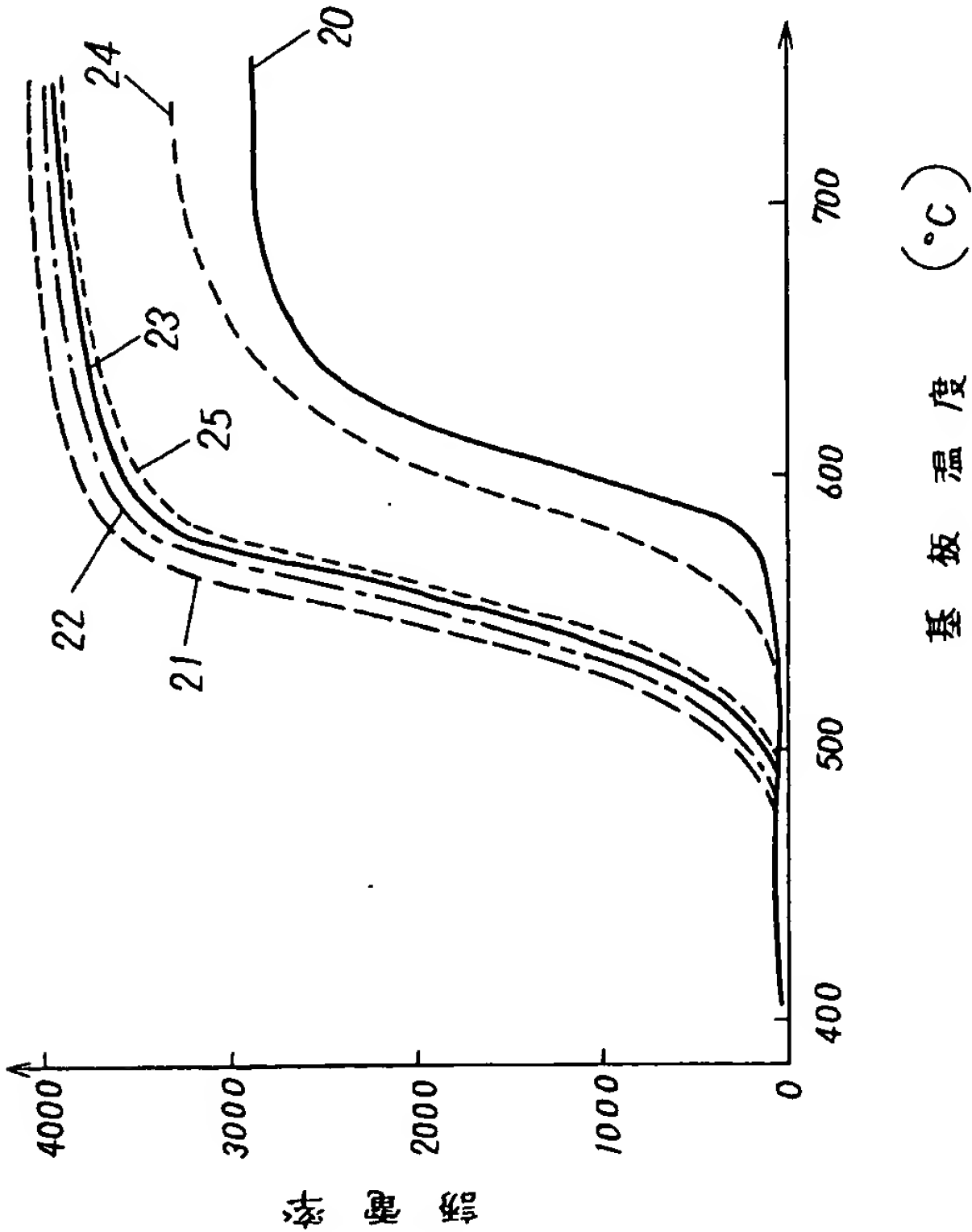
図 1



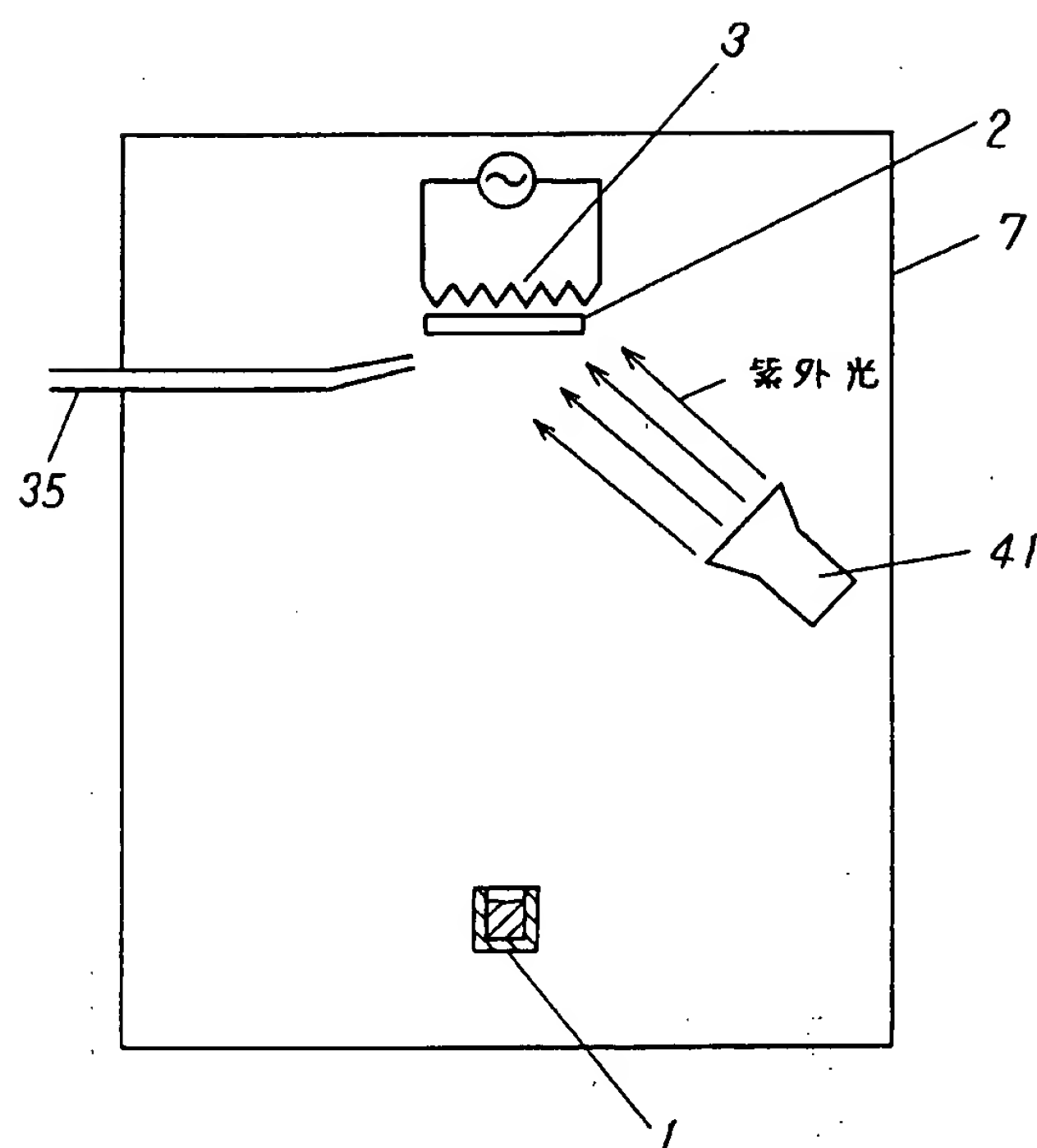
第 3 図



第 2 図



第 4 図



PAT-NO: JP404035033A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04035033 A  
TITLE: MANUFACTURE OF FERROELECTRIC THIN FILM  
PUBN-DATE: February 5, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ADACHI, HIDEAKI  
HAYASHI, SHIGENORI  
SETSUNE, KENTARO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02143113

APPL-DATE: May 31, 1990

INT-CL (IPC): H01L021/314, H01L027/04

US-CL-CURRENT: 118/715, 427/99

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a thin film of good crystalline ferroelectric free of pin holes with a well-controlled composition on a device on a silicon substrate (by producing microwave plasma through electron resonance to create active oxygen species for depositing ferroelectric material.)

CONSTITUTION: Vapor from a vapor source 1 composed of Pb-La-Zr-Ti alloy is supplied to form a thin film of  $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.03}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}$  on a platinum substrate 2. While oxygen gas is supplied through a pipe 6, microwaves are introduced from a 2.45GHz source 4 into a 875 gauss field

produced by a magnetic field generator 5. As a result, plasma is produced by a cyclotron resonance of electrons to create active oxygen species. The species are emitted to the platinum substrate 2, heated to about 500°C, and thus the thin film is provided. The active oxygen species may be replaced by ozone at 10cm<sup>2</sup>/min, atomic oxygen at 5cm<sup>2</sup>/min, or N<sub>2</sub>O at 10cm<sup>2</sup>/min.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio